

HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 2002:292205 HCAPLUS

DN 136:328153

TI Nonaqueous electrolyte battery containing complex lithium oxide positive electrode with olivine crystal structure

IN Fukushima, Gen; Hosoya, Mamoru; Hisayama, Junji; Takahashi, Kimio; Sato, Atsushi; Okawa, Takeshi

PA Sony Corp., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM H01M-010/40

ICS H01M-010/40; H01M-002/18; H01M-004/02; H01M-004/58

CC 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP2002117903	A2	20020419	2000JP-03 06878	20001005
AB	A battery comprises a neg. electrode, a pos. electrode from a compound $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{M}_y\text{PO}_4$ (M is Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, Mg, B, Nb; x = 0.05-1.2, y = 0-0.8), and a separator. The pos. electrode compound has an olivine crystal structure. The combined volume (a) of the electrodes and volume (b) of separator satisfy the following conditions: $0.17 \leq b/(a + b) \leq 0.39$. The battery has improved balance of energy d.				
ST	lithium secondary battery olivine crystal structure				
IT	Secondary battery separators (controlled volume of; nonaq. electrolyte battery containing complex lithium oxide pos. electrode with olivine crystal structure)				
IT	Secondary batteries (lithium; nonaq. electrolyte battery containing complex lithium oxide pos. electrode with olivine crystal structure)				
IT	Battery electrodes (nonaq. electrolyte battery containing complex lithium oxide pos. electrode with olivine crystal structure)				
IT	Olivine-group minerals RL: DEV (Device component use); USES (Uses) (nonaq. electrolyte battery containing complex lithium oxide pos. electrode with olivine crystal structure)				
IT	Crystal structure (olivine; nonaq. electrolyte battery containing complex lithium oxide pos. electrode with olivine crystal structure)				
IT	15365-14-7	407629-83-8	407629-87-2	407629-90-7	407629-95-2
	407630-01-7	407630-05-1	407630-10-8	407630-14-2	407630-25-5,
	Aluminum iron lithium phosphate ($\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Li}(\text{PO}_4)$) 407630-29-9, Gallium				
	iron lithium phosphate ($\text{Ga}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Li}(\text{PO}_4)$) 407630-35-7				
	407630-40-4, Boron iron lithium phosphate ($\text{B}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Li}(\text{PO}_4)$)				
	407630-46-0 412267-84-6, Iron lithium zinc phosphate ($\text{Fe}_{0.3}\text{LiZn}_{0.7}(\text{PO}_4)$)				
	RL: DEV (Device component use); USES (Uses) (pos. electrode containing; nonaq. electrolyte battery containing complex lithium oxide pos. electrode with olivine crystal structure)				

NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Patent Number: JP2002117903

Publication date: 2002-04-19

Inventor(s): FUKUSHIMA GEN; HOSOYA MAMORU; KUYAMA JUNJI; TAKAHASHI KIMIO; SATO ATSUSHI; OKAWA TAKASHI

Applicant(s): SONY CORP

Requested

Patent: ☐ JP2002117903

Application

Number: JP20000306878 20001005

Priority Number

(s):

IPC Classification: H01M10/40; H01M2/18; H01M4/02; H01M4/58

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery enhanced in power density while being superior in balance with energy density.

SOLUTION: This battery is provided with a negative electrode 3, a positive electrode 2 using a compound having an olivine crystalline structure and represented by a formula $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (M is one or more kinds from among Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, Mg, B, or Nb; and $0.05 \leq x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.8$) singularly or by compounding it with other materials as a positive electrode active material, a separator 4 arranged between the negative electrode 3 and the positive electrode 2, and a nonaqueous electrolyte. When the sum of volumes of the negative electrode 3 and the positive electrode 2 is a and the volume of the separator 4 is b, a and b satisfy a relationship $0.17 \leq b/(a+b) \leq 0.39$.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-117903

(P2002-117903A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002. 4. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 1
	2/18	2/18	B 5 H 0 2 9
	4/02	4/02	Z 5 H 0 5 0
			C
			D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-306878 (P2000-306878)

(22) 出願日 平成12年10月5日 (2000. 10. 5)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 福岡 弦

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(72) 発明者 細谷 守

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

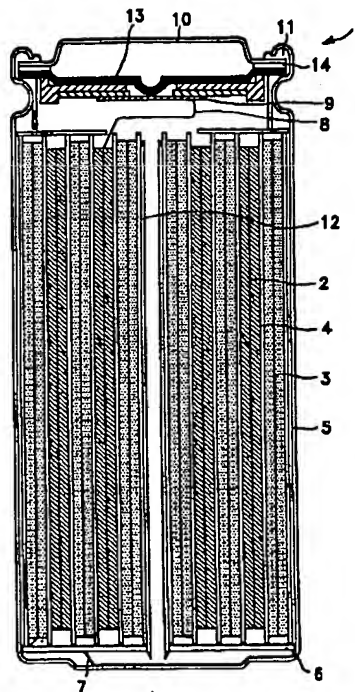
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 電池のパワー密度を追求しつつ、エネルギー密度とのバランスも優れた電池を得る。

【解決手段】 負極3と、この負極3と対向して配され、正極活物質に、オリビン型結晶構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbの少なくとも1種以上を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。) で表される化合物を単独で、又は他の材料と混合して使用した正極2と、これら負極3と正極2との間に配されたセパレータ4と、非水電解液とを備え、負極3の体積と正極2の体積との和をaとし、セパレータ4の体積をbとしたときに、上記aと上記bとは、 $0.17 \leq b/(a+b) \leq 0.39$ という関係を満たす。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質を有する負極と、

上記負極と対向して配され、正極活物質に、オリビン型結晶構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbの少なくとも1種以上を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。) で表される化合物を単独で、又は他の材料と混合して使用した正極と、

上記負極と上記正極との間に配されたセパレータと、
非水電解液とを備え、

上記負極の体積と上記正極の体積との和をaとし、上記セパレータの体積をbとしたときに、上記aと上記bとは、

$$0.17 \leq b / (a + b) \leq 0.39$$

の関係を満たすことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 負極活物質を有する負極と、

上記負極と対向して配され、正極活物質に、オリビン型結晶構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbの少なくとも1種以上を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。) で表される化合物を単独で、又は他の材料と混合して使用した正極と、

上記負極と上記正極との間に介在される非水電解質とを備え、

上記負極の体積と上記正極の体積との和をaとし、上記非水電解質の体積をcとしたときに、上記aと上記cとは、

$$0.20 \leq c / (a + c) \leq 0.39$$

の関係を満たすことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項3】 上記正極と負極との間には、上記非水電解質とともに、セパレータが配され、上記負極の体積と上記正極の体積との和をaとし、上記セパレータの体積をbとし、上記非水電解質の体積をcとしたときに、上記a、上記b及び上記cとは、

$$0.20 \leq b + c / (a + b + c) \leq 0.39$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項2に記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極及び負極の体積と、セパレータの体積との比を規定した非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、携帯用コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源となる電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるため

の研究がなされている。二次電池の中でもリチウムイオン電池は、従来の水溶液系電解液を用いた二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、期待が大きく、研究開発が活発に進められている。

【0003】リチウムイオン電池の放電反応は、負極においてリチウムイオンが電解液中に脱離し、正極では活物質の層間等へリチウムイオンが取り込まれることによって進行する。逆に、充電反応は、上記の反応の逆反応が進行し、正極においてはリチウムイオンが脱離する。すなわち、負極からのリチウムイオンが正極活物質に入りする反応を繰り返すことによって充放電を繰り返すことができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に非水電解質二次電池では、水溶液系二次電池に比べ電解液の伝導性が悪い、電極を薄型にし、電極を大表面化することにより、実質的な電流密度を下げ、高負荷放電を可能にしている。電極を大面積にしすぎた場合、限られた容積の中に入る活物質量が減少するため、電池のエネルギー密度が減少する。

【0005】上述したように、種々の電子機器をより軽く、より長時間便利に、かつ経済的に使用できる電源として、また、電気自動車等の輸送機器をより長時間走行させることのできる電源として、より高いエネルギー密度の二次電池が望まれており、これに伴い、電池の中における電極の体積比率もどんどん高まってきている。

【0006】一方で、パワーツールや、エンジンとモーターの両方を動力源とするハイブリッド型電気自動車など、今までに比べ、より高いパワーを引き出せる二次電池の要求も高まっており、これらの用途に対しては、ニッケルカドミウム二次電池やニッケル水素二次電池などの水溶液系電池が用いられてきた。

【0007】これらのより高いパワーを要求される用途に関しても、リチウム二次電池は、特徴の1つである高いエネルギー密度を生かして、より高いレベルで、エネルギー密度とパワー密度を両立できる可能性があり、これを実現するためには、従来のエネルギー密度とを追求する電池とは異なる構成にする必要がある。

【0008】本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、パワー密度を追求しつつ、エネルギー密度とのバランスにも優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解質電池は、負極活物質を有する負極と、負極と対向して配され、正極活物質に、オリビン型結晶構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbの少なくとも1種以上を表し、 0.05

$\leq x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.8$ である。)で表される化合物を単独で、又は他の材料と混合して使用した正極と、これら負極と正極との間に配されたセパレータと、非水電解液とを備え、負極の体積と正極の体積との和を a とし、セパレータの体積を b としたときに、この a と b とは、 $0.17 \leq b / (a + b) \leq 0.39$ の関係を満たすことを特徴とする。

【0010】また、本発明の非水電解質電池は、負極活物質を有する負極と、負極と対向して配され、正極活物質に、オリビン型結晶構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、 M は Mn 、 Cr 、 Co 、 Cu 、 Ni 、 V 、 Mo 、 Ti 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 Mg 、 B 、 Nb の少なくとも1種以上を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.8$ である。)で表される化合物を単独で、又は他の材料と混合して使用した正極と、これら負極と正極との間に介在される非水電解質とを備え、負極の体積と正極の体積との和を a とし、非水電解質の体積を c としたときに、 a と c とは、 $0.20 \leq c / (a + c) \leq 0.39$ の関係を満たすことを特徴とする。さらに、負極と正極との間に非水電解質とともにセパレータを配する場合であっても、負極の体積と正極の体積との和 a 及びセパレータの体積 b と非水電解質の体積 c との和とは、同様に $0.20 \leq b + c / (a + b + c) \leq 0.39$ の関係を満たす。

【0011】上述したような本発明に係る非水電解質電池においては、負極及び正極の体積の和と、セパレータ、非水電解質又はセパレータと非水電解質との和の体積との割合を上述した範囲に規制することで、パワー密度とエネルギー密度との両立を実現することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0013】図1は、本実施の形態として示す非水電解質電池1の縦断面図である。この非水電解質電池1は、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5の内部に装填されてなる。

【0014】上記正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0015】正極活物質には、目的とする電池の種類に応じて金属酸化物、金属硫化物又は特定の高分子を用いることができる。例えば、リチウム一次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MnO_2 、黒鉛、 FeS_2 等を使用することができる。また、リチウム二次電池を構成する場合、正極活物質として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等の酸化物を使用することができる。

【0016】また、オリビン型結晶構造を有し、一般式

$\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、 M は Mn 、 Cr 、 Co 、 Cu 、 Ni 、 V 、 Mo 、 Ti 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 Mg 、 B 、 Nb の少なくとも1種以上を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.8$ である。)で表される化合物(以下、リチウム鉄リン酸化物と称して説明する。)を使用することができる。このようなリチウム鉄リン酸化物の具体例としては例えば LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{PO}_4$ 等を挙げることができる。これらのリチウム鉄リン酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極2には、これらの正極活物質を単独で、又は複数種をあわせて、若しくはカーボン等の炭素材料等と混合して使用してもよい。

【0017】また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

【0018】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。上記集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0019】リチウム一次電池又はリチウム二次電池を構成する場合、負極材料としては、リチウム、リチウム合金、又はリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を使用することが好ましい。リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料として、例えば、難黒鉛化炭素系材料やグラファイト系材料等の炭素材料を使用することができる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0020】上述した炭素材料のほか、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料として、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。また、リチウム合金として、リチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0021】また、上記負極合剤の結着剤としては、通常リチウムイオン電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0022】セパレータ4は、正極2と負極3との間に

配され、正極2と負極3との物理的接触による短絡を防止する。このセパレータ4としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等の微孔性ポリオレフィンフィルムが用いられる。

【0023】ここで、本発明の非水電解質電池1では、正極2の体積と負極3の体積との和をaとし、セパレータ4の体積をbとしたときに、セパレータの体積比率 $b/(a+b)$ が、0.17以上、0.39以下の範囲となされている。なお、上記正極2及び負極3の体積には、活物質層ばかりでなく集電体の体積をも含む。

【0024】リチウム二次電池の特徴としては、高いエネルギー密度を有することが挙げられるが、このリチウム二次電池について電池構造を工夫、すなわち、電極を薄型化、大面積化することにより、電池の実質的な電流密度を下げ、パワー密度を向上させる検討が行われている。電極を薄型化、大面積化するに伴って、電極部分に対するセパレータの体積比率が高くなる。

【0025】セパレータ4の体積比率が0.39よりも高いと、電極部分の体積が小さくなり十分なエネルギー密度が得られない。また、セパレータ4の体積比率が0.17よりも低いと、電流密度が高く、パワー密度を満足することができない。従って、セパレータ4の体積比率 $b/(a+b)$ を0.17以上、0.39以下の範囲とすることで、パワー密度とエネルギー密度とを共に満足させることができる。

【0026】非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0027】電解質としては、通常、電池電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等のリチウム塩を挙げることができる。その中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から望ましい。

【0028】このような電解質は、非水溶媒中に0.1mol/l～3.0mol/lの濃度で溶解されていることが好ましい。さらに好ましくは、0.5mol/l～2.0mol/lである。

【0029】また、非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の環状炭酸エステルや、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等の鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチルや酪酸メチル等のカルボン酸エステル、 γ -ブチラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフランやジメトキシエタン等のエーテル類等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。その中でも特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを用いることが好ましい。

【0030】上述したような本発明に係る非水電解質電池1では、電極部分に対するセパレータ4の体積比率を上記範囲に規定することで、パワー密度を追求しつつ、エネルギー密度とのバランスにも優れたものとなる。

【0031】そして、このような非水電解質電池1は、次のようにして製造される。

【0032】正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0033】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0034】以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0035】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板6を挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解質電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。この電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解質電池1の外部正極となる。

【0036】次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。

【0037】次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket 11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解質電池1が作製される。

【0038】なお、この非水電解質電池1においては、図1に示すように、負極リード7及び正極リード8に接続するセンターピン12が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置13及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子14が設けられている。

【0039】なお、上述した実施の形態では、非水電解液を用いた非水電解質電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、導電性高分子化

合物の単体あるいは混合物を含有する高分子固体電解質を用いた固体電解質電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いたゲル状電解質電池についても適用可能である。

【0040】上記の高分子固体電解質やゲル状電解質に、含有される導電性高分子化合物として具体的には、シリコン、アクリル、アクリロニトリル、ポリフォスファゼン変性ポリマ、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマ又はこれらの化合物の複合ポリマや架橋ポリマ、変性ポリマ等が挙げられる。上記フッ素系ポリマとしては、ポリ(ビニリデンフルオライド)、ポリ(ビニリデンフルオライド- α -ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオライド- α -テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオライド- α -トリフルオロエチレン)等が挙げられる。

【0041】このとき、固体電解質やゲル状電解質にセパレータとしての機能も兼ね備えさせる場合があるが、この場合にも本発明は適用可能である。この様な場合、固体電解質やゲル状電解質の体積を c とすると、電極部分に対して、比率 $c/(a+c)$ を0.20以上、0.39以下の範囲とすることで、電池のパワー密度とエネルギー密度とを共に満足させることができる。

【0042】また、上述した固体電解質やゲル状電解質と、セパレータ4とを併用させて正極2と負極3との間に介在させる場合があるが、この場合にも本発明は適用可能である。この様な場合、固体電解質やゲル状電解質とセパレータ4との体積の和($b+c$)が、電極部分に対して、比率 $(b+c)/(a+b+c)$ を0.20以上、0.39以下の範囲とすることで、電池のパワー密度とエネルギー密度とを共に満足させることができる。

【0043】また、上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。さらに、上述した実施の形態では、外装材として鉄製の電池缶5を用いたが、これに限らずアルミラミネート材等のフレキシブルなフィルム状の外装材を用いてもよい。

【0044】

【実施例】上述したような非水電解質電池を作製し、その特性を評価した。

【0045】〈実施例1〉まず、負極を以下のようにして作製した。

【0046】まず、粉碎した黒鉛粉末を90重量部と、結着剤を10重量部とを混合して負極合剤を調製した。ここで、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用いた。

【0047】次に、負極合剤をN-メチル-2-ピロリ

ドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10 μ mの帯状の銅箔の両面に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極を作製した。この負極の体積は3.95 cm^3 であった。

【0048】次に、正極を次のように作製した。

【0049】まず、リン酸リチウム(Li_3PO_4)粉末とリン酸第一鉄($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)粉末を合成したリチウム鉄リン酸化物(LiFePO_4)に炭素材料(カーボン)混合し、ミリングを施し、焼成して正極活物質となるリチウム鉄リン酸化物と炭素材料の複合材料を得た。そして、得られたリチウム鉄リン酸化物と炭素材料の複合材料95重量部と、結着剤を5重量部とを混合して正極合剤を調製した。ここで、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用いた。

【0050】次に、正極合剤を、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとした。そして、このスラリーを正極集電体となる厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成形することにより正極を作製した。この正極の体積は5.43 cm^3 であった。

【0051】以上のようにして得られる正極と、負極とを、厚さ25 μ mの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体を作製した。ここで用いたセパレータの体積は2.01 cm^3 であった。

【0052】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板を挿入し、さらに巻層体を収納した。そして負極の集電をとるために、ニッケル製の負極リードの一端を負極に圧着させ、他端を電池缶に溶接した。また、正極の集電をとるために、アルミニウム製の正極リードの一端を正極に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋と電気的に接続した。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。

【0053】そして、この電池缶の中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、炭酸エチレンを50容量%と、炭酸ジエチルを50容量%との混合溶媒中に、電解質として LiPF_6 を1.0 mol/l の濃度で溶解させて調製した。

【0054】最後に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケットを介して電池缶をかしめることにより電池蓋を固定して、直径が約18mm、高さが約65mmの円筒型の試験電池を作製した。

【0055】〈実施例2～実施例7、比較例1～比較例4〉正極、負極及びセパレータの体積を以下に掲げる表1に示すように変えたこと以外は実施例1と同様にしてそれぞれ試験電池を作製した。

【0056】そして、以上のようにして作製された電池について、重量エネルギー密度、重量パワー密度とを測

定した。

【0057】重量エネルギー密度を測定するには、まず、20℃、1 Aの定電流定電圧充電を上限電圧4.2 Vまで行った。次に、0.5 Aの定電流放電を終止電圧2 Vまで行い、放電容量と放電平均電圧とを測定した。そして、測定した放電容量と放電平均電圧及び各電池の質量から、

$(\text{放電容量}) \times (\text{放電平均電圧}) \div (\text{電池の質量})$
を重量エネルギー密度とした。

【0058】重量パワー密度を測定するには、まず、20℃、1 Aの定電流定電圧充電を上限電圧4.2 Vまで行った。次に0.5 Aの定電流放電を、上記の重量エネルギー密度測定の際に求めた放電容量の半分まで行い、放電深度が50%になるように各電池を調整した。その後、3 Aの電流で10秒間の放電を行い、

$\{(\text{測定前の開回路電圧}) - (10 \text{ 秒放電後の開回路電}$

圧)\} / (\text{放電電流: 3 A})

を電池の抵抗とした。そして、

$\{(\text{測定前の開回路電圧}) - (2 \text{ V})\} \times (2 \text{ V}) \div$
 $(\text{電池の抵抗}) \div (\text{電池の質量})$

を重量パワー密度とした。

【0059】そして、上記で求めた重量エネルギー密度と重量パワー密度との積を総合性能とし、その総合性能が比較例1の電池に比べてどれだけ向上したかを算出し、総合性能向上率とした。

【0060】実施例1乃至実施例7、比較例1乃至比較例4で作製した電池について、重量エネルギー密度、重量パワー密度及び総合性能向上率の評価結果を、正極、負極及びセパレータの体積と、電極部分に対するセパレータの体積比率と併せて表1に示す。

【0061】

【表1】

	正極体積 (cm ³)	負極体積 (cm ³)	セパレータ体積 (cm ³)	セパレータ比率 b/(a+b)(%)	重量パワー 密度(W/kg)	重量エネルギー 密度(Wh/kg)	総合性能 向上率
比較例1	5.55	4.12	1.72	15.1	950	125	0%
比較例2	5.59	4.19	1.80	14.1	920	127	-2%
比較例3	5.50	4.04	1.85	16.2	1010	123	5%
実施例1	5.43	3.95	2.01	17.6	1070	119	7%
実施例2	5.34	3.38	2.21	19.4	1140	115	10%
実施例3	5.23	3.70	2.46	21.6	1220	109	12%
実施例4	5.08	3.54	2.77	24.3	1330	102	14%
実施例5	4.88	3.33	3.20	28.1	1470	92	14%
実施例6	4.56	3.04	3.79	33.3	1680	78	10%
実施例7	4.25	2.78	4.38	38.5	1890	64	2%
比較例4	4.10	2.63	4.66	40.9	1980	57	-5%

【0062】表1から、電極部分に対するセパレータの体積比率が大きくなるほど、重量パワー密度は向上し、重量エネルギー密度は悪化することがわかる。

【0063】パワー密度追求の観点からすれば、エネルギー密度追求型の電池に比べ、10%以上パワー密度が向上する必要がある、セパレータの体積比率は0.17以上が好ましいと考えられる。また、総合性能でもエネルギー密度追求型電池と同等以上の性能が必要であり、セパレータの体積比率は0.39以下が好ましいと考えられる。

【0064】また、比較例1に対する総合性能向上率では、セパレータの体積比率が0.26前後のときに、14%とピークを示した。セパレータの体積比率がこれよりも小さいと重量パワー密度が小さくなるため総合性能向上率は低くなり、また、セパレータの体積比率がこれよりも大きくなると重量エネルギー密度が小さくなるため、総合性能向上率は低くなった。

【0065】以上の結果より、電極部分に対するセパレータの体積比率を0.17以上0.39以下とすることで、パワー密度を追求しつつ、エネルギー密度とのバランスにも優れた非水電解質電池を実現できることがわかった。さらに、電極部分に対する、より好ましいセパレータの体積比率は0.2以上、0.3以下の範囲である。

【0066】また、以下に示す実施例8乃至実施例13及び比較例5乃至比較例7では、液系電解質に代えてポリマー電解質を使用し、このポリマー電解質とセパレータとを正極と負極との間に配して、上述した実施例1乃至実施例7、及び比較例1乃至比較例4と同様の検討を行った。

【0067】〈実施例8〉まず、負極を以下のようにして作製した。

【0068】粉砕した黒鉛粉末90重量部と、結着剤としてポリ(ビニリデンフルオロライド-*c*o-*o*-ヘキサフルオロプロピレン)10重量部とを混合して負極合剤を調整し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10μmの帯状銅箔の片面に均一に塗布し乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極を作製した。この負極の体積は1.88 cm³であった。

【0069】次に、正極を次のように作製した。

【0070】まず、リン酸リチウム(Li₃PO₄)粉末とリン酸第一鉄(Fe₃(PO₄)₂)粉末を合成したりチウム鉄リン酸化物(LiFePO₄)に炭素材料(カーボン)混合し、ミリングを施し、焼成して正極活物質となるリチウム鉄リン酸化物と炭素材料の複合材料を得た。そして、得られたリチウム鉄リン酸化物と炭素材料の複合材料95重量部と、結着剤を5重量部とを混合

して正極合剤を調製した。ここで、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用いた。

【0071】次に、正極合剤を、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとした。そして、このスラリーを正極集電体となる厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成形することにより正極を作製した。この正極の体積は2.31 cm^3 であった。

【0072】正極及び負極の活物質層が形成されていない部分（正極はアルミニウム箔、負極は銅箔）上に、アルミニウムからなる正極端子リード及びニッケルからなる負極端子リードを溶接した。

【0073】さらに、ゲル電解質を次のようにして得た。

【0074】負極、正極上にエチレンカーボネート（EC）42.5重量部、プロピレンカーボネート（PC）42.5重量部、 LiPF_6 15重量部からなる可塑剤30重量部に、重量平均分子量Mwが60万のポリ（ビニリデンフルオロライド-c-o-ヘキサフルオロプロピレン）10重量部、そして炭酸ジエチル60重量部を混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含浸させ、常温で8時間放置し、炭酸ジメチルを気化、除去しゲル電解質を得た。

【0075】ゲル電解質を塗布した負極、及び正極を、

ゲル電解質側を厚さ25 μ mの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して重ね合わせ、圧着、巻回する事で、3.3 $\text{cm} \times 5.2\text{cm} \times 3.3\text{mm}$ の巻回型ゲル電解質電池素子（容量550mAh）を作製した。この時の塗布されたゲル電解質の体積は1.11 cm^3 であった。

【0076】ラミネートフィルムからなる封入体に上記電池素子を挿入し、200 $^{\circ}\text{C}$ 、10秒の条件でシール機によりシール幅5mmで熱融着し、試験電池を作製した。

【0077】〈実施例9～実施例13及び比較例5～比較例7〉正極、負極及びセパレータの体積を以下に掲げる表2に示すように変えたこと以外は実施例8と同様にして試験電池を作製した。

【0078】そして、実施例8乃至実施例13及び比較例5乃至比較例7で作製した電池について、上述した方法と同様にして重量エネルギー密度、重量パワー密度及び総合性能向上率を測定した。重量エネルギー密度、重量パワー密度及び総合性能向上率の評価結果を、正極、負極及び電解質層を含むセパレータの体積と、電極部分に対するセパレータと電解質層との体積の和の比率と併せて表2に示す。

【0079】

【表2】

	正極体積 (cm^3)	負極体積 (cm^3)	セパレータ体積 (cm^3)	セパレータ比率 $b/(a+b+c)$ (%)	重量パワー 密度(W/kg)	重量エネルギー 密度(Wh/kg)	総合性能 向上率
比較例5	2.33	1.94	1.02	19.3	1000	115	0%
比較例6	2.34	1.99	0.95	18.0	800	118	-12%
実施例8	2.31	1.88	1.11	20.9	1140	111	10%
実施例9	2.27	1.80	1.23	23.2	1220	106	12%
実施例10	2.21	1.71	1.37	25.9	1330	98	14%
実施例11	2.13	1.60	1.56	29.5	1470	88	13%
実施例12	2.01	1.45	1.83	34.6	1680	73	7%
実施例13	1.92	1.35	2.03	38.9	1890	61	1%
比較例7	1.82	1.24	2.23	42.2	2070	49	-11%

【0080】非水電解質として非水電解液に代えてポリマー電解質を用い、このポリマー電解質を電解質層としてセパレータとともに正極と負極との間に配した場合においても、電極部分に対するセパレータと電解質層との体積の和の比率を0.20以上、0.39以下とすることで、総合性能の向上が見られた。

【0081】さらに、以下に示す実施例14乃至実施例27では、正極活物質に使用する材料を代えて、上述した実施例1乃至実施例7、及び比較例1乃至比較例4と同様の検討を行った。

【0082】〈実施例14〉正極活物質に、 LiFePO_4 と炭素材料の複合体に代えて $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の非水電解質電池と同じ条件で作製した。

【0083】〈実施例15〉正極活物質に、 LiFePO_4 と炭素材料の複合体に代えて $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の非水電解質電池と同じ

条件で作製した。

【0084】〈実施例16〉正極活物質に、 LiFePO_4 と炭素材料の複合体に代えて $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の非水電解質電池と同じ条件で作製した。

【0085】〈実施例17〉正極活物質に、 LiFePO_4 と炭素材料の複合体に代えて $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の非水電解質電池と同じ条件で作製した。

【0086】〈実施例18〉正極活物質に、 LiFePO_4 と炭素材料の複合体に代えて $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の非水電解質電池と同じ条件で作製した。

【0087】〈実施例19〉正極活物質に、 LiFePO_4 と炭素材料の複合体に代えて $\text{LiFe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の非水電解質電池と同じ条件で作製した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

H01M 4/58

F I

キーワード(参考)

H01M 4/58

(72)発明者 久山 純司
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 高橋 公雄
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 佐藤 敦
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 大川 剛史
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC08 EE04 HH04
5H029 AJ02 AK03 AL02 AL06 AL12
AL16 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 AM16 BJ02 BJ14 DJ04
DJ17 EJ12 HJ02 HJ07
5H050 AA02 BA16 BA17 BA18 CA07
CB02 CB07 CB12 CB20 DA19
FA05 FA18 HA02 HA07